

激光光谱技术原理及应用

JIGUANGGUANGPUJISHUYUANLIJIYINGYONG

陆同兴 路轶群



中国科学技术大学出版社

0433.54

L86

455650

激光光谱技术原理及应用

陆同兴 路轶群



00455650

中国科学技术大学出版社

1999·合肥

DLLS/AJ
内 容 简 介

本书系统地阐述了激光光谱技术原理及其各种应用技术,结构紧凑、合理,概念清楚,是激光光谱技术的一本引论性专业图书。全书共分9章:第1章、第2章分别论述激光光谱学基础知识和光谱仪与弱信号检测仪技术;第3章阐述了光谱技术中的激光光源;第4~8章分别论述激光吸收光谱、发射光谱、无多普勒展宽光谱、激光拉曼光谱、光电离光谱等技术应用和方法;第9章介绍激光光谱技术的最新应用。

本书不仅可作为大学光学专业及相关专业大学生、研究生的教科书,也可作为从事环保、化工、医药、冶金、轻工、汽车、微电子等技术领域的科研技术工作人员、实验人员及科技管理人员的专业参考书;同时,还是有关科研单位和技术部门的大学本科毕业生、在读研究生的入门专业书。

图书在版编目(CIP)数据

激光光谱技术原理及应用 / 陆同兴, 路铁群. — 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1999. 10

ISBN 7-312-01149-7

I . 激… II . ①陆… ②路… III . 激光光谱学 - 高等学校 - 教材
IV . O 433.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 64185 号

中国科学技术大学出版社出版发行

(安徽省合肥市金寨路 96 号 邮编: 230026)

中国科学技术大学印刷厂印刷

全国新华书店经销

开本: 850×1168 1/32 印张: 15.25 字数: 410 千

1999 年 10 月第 1 版 1999 年 10 月第 1 次印刷

印数: 1—2000 册

ISBN7-312-01149-7/O·230 定价: 23.00 元

前　　言

光谱学是通过物质(原子、分子、团簇等)对光的吸收与发射,研究光与物质相互作用的一门学科。它起源于 17 世纪牛顿(I. Newton)进行的色散实验,但是此后 100 年,其发展一直是很缓慢的。1814 年夫琅和费(J. Franunhofer)用棱镜在太阳光谱中观察到 576 条吸收线,1860 年,基耳霍夫(G. R. Kirchhoff)用自己创制的分光仪发现了铯和铷元素,奠定了光谱化学的基础,从此光谱学逐步地进入了实质性的发展阶段。一方面,光谱学本身的原理与定律建立起来了,另一方面对近代物理学的建立与发展起了极为重要的推动作用,可以说没有光谱学的成就,也就没有物理学、化学的今天。光谱学的深入发展与实际应用,从本世纪开始,光谱分析逐渐成为在冶金、电子、化工、医药、轻工、食品等工业部门重要的分析手段。

激光的出现给光谱学赋予了新的生命力,特别是可调谐激光器的出现和发展,使光谱学发生了革命性的变化,使它发展成为一门新的学科——激光光谱学。激光光谱学既是传统基础学科(物理、化学、生物、天文学等)的重要研究手段,又是许多在应用学科中不可缺少的探测与分析方法。因此,激光光谱学不仅是光谱专业工作者应该掌握的,而且也是许多应用专业的科技工作者所必需熟悉的。根据多年教学与科研工作的实践,我们编写了这本以广大的理工科大学生、研究生以及科技工作者为读者对象的引论性读物。

读者对象决定了本书的结构与内容。本书还针对具有大学工科的高等数学与普通物理学水平,以及没有修学过激光原理及光学专业课程的生化、环保测试专业的大学本科毕业生、在读研究生和实验技术人员。

全书共 9 章,第 1~3 章为基础部分,其中第 1 章为光谱学基础知识;第 2 章为光谱仪与弱信号检测仪;第 3 章为激光的基本原理及

光谱学中常用的激光器与激光技术.第4~8章为介绍各种激光光谱学的新方法部分,遵循物质吸收与发射思路,其中第4章介绍以物质的吸收为基础的各种吸收光谱技术;第5章介绍原子分子的激光诱导荧光与激光等离子体光谱技术;第6章介绍各种无多普勒展宽光谱技术,包括非线性无多普勒技术与激光引入后的线性技术;第7章为激光拉曼光谱技术,这是激光使传统面貌变化最大的一种光谱技术;第8章介绍与原子分子电离相关的几种光谱技术,包括里德伯光谱、光电流光谱与激光质谱检测,其中后者是将光谱与质谱联用的新型二维光谱技术.最后,还集中介绍了零动能光谱技术这一前沿研究领域的发展动向;第9章以举例的方式,简单介绍了激光光谱技术的某些新应用,从中可以看到一些激光光谱技术的应用前景.

在写作过程中,中国科学院院士、华南师范大学教授刘颂豪先生对本书提出不少好的意见,中国科学院激光光谱学开放实验研究室张冰研究员为本书提供了部分最新资料,安徽师范大学物理系赵献章教授、崔执凤副教授、山东海洋大学郑荣儿教授对本书编写过程中的种种帮助,在此一并表示感谢!

特别在此要感谢的是中国科学院安徽光机所对本书的出版所表示的关心和资助!

限于作者水平,错误和不当之处难免,敬请广大读者批评指正.

作 者

于中国科学院安徽光机所

1999年6月

目 录

前 言	(I)
第一章 光谱学基础知识	(1)
第一节 光	(1)
一、电磁波	(1)
二、光子	(3)
三、光的相干性	(4)
四、空腔中电磁场	(6)
第二节 光在介质中的传播	(9)
一、经典原子的振荡	(9)
二、原子的受迫振荡	(12)
三、原子的吸收与色散	(13)
第三节 能级跃迁	(16)
一、能级的布居	(16)
二、爱因斯坦跃迁几率	(18)
三、爱因斯坦跃迁系数间的关系	(19)
第四节 光谱	(21)
一、电磁波谱	(21)
二、光谱线特征	(23)
三、分子光谱特征	(23)
四、多原子分子中的能级跃迁	(25)
五、等离子体的光谱发射机制	(27)
第五节 谱线宽度与线型	(28)
一、自然线宽	(28)
二、多普勒展宽	(31)
三、碰撞展宽	(36)
四、一个实际的分子光谱	(44)
参考文献	(46)

第二章 光谱仪与弱信号检测仪	(47)
第一节 光栅光谱仪	(47)
一、衍射光栅	(48)
二、闪耀光栅	(53)
三、光栅单色仪	(55)
第二节 干涉仪	(57)
一、法布里-珀罗干涉仪	(57)
二、扫描干涉仪	(61)
三、傅里叶变换光谱仪	(63)
第三节 信号与噪声	(66)
一、信号与噪声特性	(66)
二、噪声来源	(69)
三、等效噪声带宽	(72)
第四节 光电探测器	(74)
一、光电倍增管	(74)
二、固体光电器件	(78)
三、微通道板探测器	(82)
四、电荷耦合器件	(82)
第五节 锁相放大器	(85)
一、模拟相关器	(85)
二、锁相放大器的组成	(86)
三、锁相放大器的噪声与动态范围	(88)
四、调制技术	(90)
第六节 取样平均器(Boxcar)	(91)
一、取样原理	(91)
二、Boxcar 平均器	(93)
第七节 单光子计数器	(96)
一、光子计数原理	(96)
二、光子计数系统	(99)
三、光子计数器的噪声与计数误差	(100)
四、微通道板增强器	(103)

第八节 光学多道分析仪	(105)
一、光学多道分析仪的结构	(105)
二、光学多道分析仪的探测器	(106)
三、新型光学多道分析仪	(108)
参考文献	(110)
第三章 光谱技术中的激光光源	(111)
第一节 光学谐振腔	(111)
一、光学谐振腔结构	(111)
二、反射镜面上的场分布——横模	(112)
三、腔内场分布——纵模	(115)
第二节 增益介质	(119)
第三节 激光振荡	(123)
一、激光的阈值	(123)
二、模式竞争与单纵模振荡	(123)
三、多纵模振荡与兰姆凹陷	(124)
第四节 光谱学中常用激光光源	(126)
一、固体激光器	(126)
二、气体激光器	(129)
三、染料激光器	(135)
四、准分子激光器	(140)
五、半导体激光器	(142)
第五节 光谱学中的一些激光技术	(144)
一、调 Q 与锁模技术	(144)
二、光源波段扩展的非线性光学方法	(153)
参考文献	(167)
第四章 激光吸收光谱技术	(168)
第一节 基本方法	(168)
一、基本激光吸收光谱技术	(168)
二、腔内吸收光谱技术	(176)
三、应用	(180)
第二节 振铃吸收光谱技术	(182)

一、工作原理	(182)
二、腔的耦合理论	(185)
三、应用	(187)
第三节 耦合双共振与快速吸收光谱技术	(189)
一、光学-光学耦合双共振	(190)
二、快速吸收光谱技术	(195)
第四节 外场扫描吸收光谱技术	(202)
一、激光磁共振光谱技术	(202)
二、斯塔克光谱技术	(207)
第五节 光声与光热光谱技术	(212)
一、光声光谱技术	(212)
二、光热偏转光谱技术	(221)
三、光热透镜光谱技术	(224)
参考文献	(228)
第五章 发射光谱技术	(230)
第一节 激光诱导荧光光谱技术	(230)
一、原子的荧光发射	(230)
二、荧光的速率方程理论	(232)
三、分子荧光光谱	(237)
四、激光荧光实验装置	(242)
五、应用	(245)
第二节 时间分辨荧光	(248)
一、荧光寿命的测量	(248)
二、荧光寿命测量光子统计法理论	(254)
三、时间分辨荧光测量	(256)
四、应用举例	(257)
第三节 多光子荧光与超声射流技术	(261)
一、多光子激发	(261)
二、双光子与多光子荧光跃迁光谱技术	(263)
三、超声射流技术	(264)
四、应用举例:光解 CH 自由基研究	(267)

第四节 激光等离子体发射光谱技术	(270)
一、气体中的等离子体击穿	(270)
二、激光等离子体特征	(273)
三、固体表面激光烧蚀光谱技术	(276)
四、激光等离子体光谱化学应用	(279)
五、激光等离子体性能研究	(280)
参考文献	(285)
第六章 无多普勒展宽光谱技术	(287)
第一节 饱和吸收光谱技术	(287)
一、拉姆凹陷与饱和吸收	(287)
二、几种实验技术	(291)
第二节 偏振调制光谱技术	(294)
一、偏振光谱技术	(294)
二、偏振内调制光谱技术	(297)
第三节 双光子无多普勒光谱学	(299)
一、基本原理	(299)
二、应用举例	(302)
第四节 线性无多普勒光谱技术	(306)
一、量子拍频光谱技术	(306)
二、能级交叉光谱技术	(311)
三、光学-微波双共振技术	(317)
参考文献	(321)
第七章 激光拉曼光谱技术	(322)
第一节 自发拉曼散射	(322)
一、拉曼散射理论	(322)
二、选择定则	(327)
三、拉曼信号强度与共振拉曼散射	(329)
四、激光拉曼光谱实验装置	(332)
五、超拉曼散射	(336)
六、拉曼散射的应用	(340)
第二节 相干反斯托克斯拉曼散射光谱	(343)

一、三阶非线性极化系数	(344)
二、相干反斯托克斯与斯托克斯拉曼散射	(345)
三、实验与应用	(350)
第三节 受激拉曼散射	(353)
一、受激拉曼散射	(353)
二、受激拉曼增益与逆拉曼光谱技术	(361)
参考文献	(367)
第八章 光电离光谱技术	(368)
第一节 原子、分子的高激发态研究	(368)
一、原子与分子的自电离态	(368)
二、原子与分子的高激发态	(371)
三、原子与分子的零动能态	(374)
四、原子里德伯态的场电离检测	(376)
第二节 光电流光谱技术	(379)
一、光电流效应	(379)
二、低压气体和金属蒸气中的光电流效应	(381)
三、火焰光电流光谱(LEIS)技术	(387)
第三节 原子与分子的光电离光谱	(391)
一、原子与分子的光激发电离	(391)
二、速率方程	(394)
三、电子与离子检测方法	(396)
四、共振电离在光谱学研究中的应用	(399)
第四节 激光质谱检测	(402)
一、质谱仪	(402)
二、RIMS	(407)
三、激光微探针质谱分析	(407)
四、REMPI	(411)
五、激光脱附	(417)
第五节 零动能光谱技术	(420)
一、零动能态电子检测	(420)
二、电离势的测量	(423)

三、正离子 ZEKE 光谱	(426)
四、负离子 ZEKE 光谱	(429)
五、ZEKE 光谱的奇异特性	(433)
参考文献	(437)
第九章 激光光谱技术的某些新应用	(438)
第一节 激光遥感光谱测量	(438)
一、激光遥感光谱测量原理	(438)
二、激光遥感技术的应用	(442)
第二节 原子、分子与微粒的激光操纵	(448)
一、激光悬浮	(448)
二、激光冷却	(452)
三、冷却原子的应用	(459)
第三节 激光诱导荧光的新应用	(464)
一、单分子荧光检测	(464)
二、激光荧光制冷	(465)
第四节 飞秒光谱应用	(469)
一、分子过渡态的实时探测	(469)
二、半导体量子阱中的光学相干控制	(471)
三、控制化学与生物学	(472)
参考文献	(474)
后记	(475)

第一章 光谱学基础知识

第一节 光

一、电磁波

1865 年,麦克斯韦建立了著名的电磁场方程组-麦克斯韦方程组,预言了电磁波的存在,并把光波也包括进电磁场方程.1888 年,赫兹通过实验不仅证明了电磁波的存在,而且证实电磁波具有光波的各种物理性质,从而论证了光波与电磁波的同一性.

光波与无线电波、微波、X 射线、 γ 射线等一样,都是以光速在空间传播的电磁振动.如图 1.1 所示,电磁振动中的电场矢量 E 和磁场矢量 B 相互垂直,并与传播方向 z 构成右手坐标系.

一束沿 z 方向传播的单色平面波,对应着作正弦振动的电场 E 和磁场 B ,它们可以写为

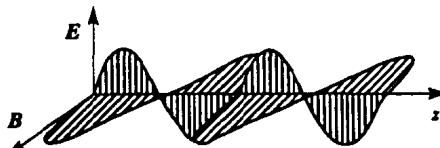


图 1.1 在空间传播的电磁振动

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu t - 2\pi z/\lambda) = E_0 \cos(\omega t - k \cdot z) \quad (1.1)$$

$$B = B_0 \cos(\omega t - k \cdot z)$$

其中 E_0, B_0 分别为电场与磁场的振幅, ν 为振动频率, $\omega = 2\pi\nu$ 为角频率, λ 是介质中的波长, 它与真空中波长 λ_0 的关系为 $\lambda = \lambda_0/n_r$, n_r 为介质的相对折射率, k 称波矢量. 有时电磁振动用波数 $\tilde{\nu}$ 表示,

$\nu = |\mathbf{k}| / 2\pi = 1/\lambda$ 为单位长度上波长的数目. 各量间的关系为

$$\lambda_0 \nu = c, \quad |\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda,$$

c 为电磁波在真空中的传播速度, $c = 299\,729.458$ m/s.

在光与物质相互作用中, 包括人眼对光的感受, 主要是电场 E 的作用, 所以常把电场 E 的振动方向定义为光的偏振方向. 式(1.1)所描述的光为线偏振光, 此时电场在场强 E 和传播方向 z 所构成的平面内振动. 在一般情况下, E 可以分解为直角坐标系中的两个分量:

$$\mathbf{E} = E_x \mathbf{x} + E_y \mathbf{y} \quad (1.2)$$

当 E_x 和 E_y 同相时为线偏振光, 当 E_x 和 E_y 之间有相位差时, 如:

$$E_x = E_{0x} \cos(\omega t - kz), \quad E_y = E_{0y} \cos(\omega t - kz + \varphi)$$

且 $E_x \neq E_y$ 时为椭圆偏振光. 如图 1.2 所示, 在 $x-y$ 平面上矢量 E 端点的轨迹是一椭圆. 当 $E_x = E_y$ 和 $\varphi = \pi/2$ 时为右圆偏振, 在 $x-y$ 平面上矢量 E 端点是沿顺时针方向旋转. 当 $E_x = E_y$ 和 $\varphi = -\pi/2$ 时为左圆偏振, 此时 E 端点沿反时针方向旋转.

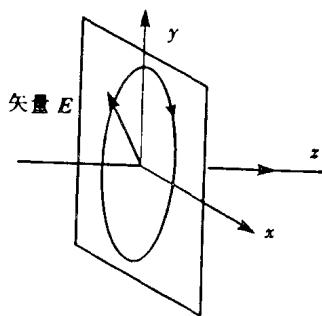


图 1.2 椭圆偏振光的振动面随时间变化

电磁场具有能量. 电磁场的能量密度 ρ 为

$$\rho = \frac{1}{2} (\epsilon_r \epsilon_0 E^2 + \frac{1}{\mu_r \mu_0} B^2) \quad (1.3)$$

式中 ϵ_0 、 ϵ_r 分别为真空介电常数和介质的相对介电常数, μ_0 与 μ_r 分别为真空导磁率与介质的相对导磁率. 对平面单色波, 磁场的能量密度与电场的能量密度相等, 因此有

$$\rho = \epsilon_r \epsilon_0 E^2 = \frac{1}{\mu_r \mu_0} B^2$$

平面电磁波的能量流密度, 即坡印延(Poynting)矢量 S

$$\mathbf{S} = \mathbf{E} \times \mathbf{H} = \frac{1}{\sqrt{\mu_r \mu_0 \epsilon_r \epsilon_0}} \rho \mathbf{n} = \frac{c}{\sqrt{\mu_r \epsilon_r}} \rho \mathbf{n} \quad (1.4)$$

式中 $c = 1/\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}$ 为真空中光速, n 代表波传播的法线方向. 上式也可用通过单位面积的光通量密度 I 表示

$$I = \rho c / n_r$$

式中 $n_r = \sqrt{\mu_r \epsilon_r}$ 为相对折射率, c/n_r 为介质中的光速, I 也称为光强.

电磁波具有动量. 实验表明, 当电磁波照射到金属表面时, 导体受到辐射压力. 这是因为在电磁波的电场作用下, 导体中的带电载流子因位移而产生传导电流 j

$$j = \sigma E$$

电磁波的磁场分量对该电流施加洛伦兹力 f

$$f = j \times B \quad (1.5)$$

其方向与波的传播方向一致. 与此相应的电磁波的动量流密度 g 为

$$g = \frac{1}{c^2} S = \frac{\rho}{c} n \quad (1.6)$$

二、光 子

利用光的波动理论可以成功地解释光的干涉、衍射、折射、反射、散射等许多光学现象, 然而用光的波动性却无法解释光电效应. 光照射到金属表面会发射电子, 但实验发现只有当光的频率超过一定值以后才有这种效应, 用光的波动性难以理解这种现象. 为了解释光电效应, 1905 年, 爱因斯坦大胆地提出了光量子的概念. 根据光量子假设, 光具有某些粒子的性质, 它是一个与频率相关的光的最小能量单位, 简称为光子. 从光量子的观点看, 光束是光子流.

一个光子的能量 ϵ_{ph} 为

$$\epsilon_{ph} = h\nu \quad (1.7)$$

式中 h 为普朗克常数, $h = 6.62620 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$. 当把光场看作由光子组成时, 电磁场的能量密度 ρ 和光子数 N 的关系为

$$\rho = N h \nu \quad (1.8)$$

而光强 I 为

$$I = \rho c / n_r = N h \nu c / n_r \quad (1.9)$$

光子没有静止质量.但是按照相对论原理,一个粒子的质量 m 与它的能量 ϵ 有如下关系

$$\epsilon = mc^2$$

式中 c 为光速.因此以光速运动的光子应有与其能量相对应的质量 m_{ph}

$$m_{ph} = \epsilon_{ph} / c^2 = h\nu / c^2 \quad (1.10)$$

由光子的质量 m_{ph} 可以求出它的动量 p

$$p = m_{ph}cn = \frac{h\nu}{c}n = \frac{h}{\lambda}n = \hbar k \quad (1.11)$$

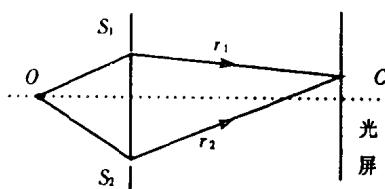
光子的固有角动量为 $\hbar = h/2\pi$,可见,光子的自旋量子数为整数, $\sigma = 1$. 它在特殊方向上的投影用量子数 μ 表示, $\mu = 0, \pm 1$, 它们对应于线偏振光、左旋和右旋偏振光.

由于光子具有角动量,在光与物质相互作用时要遵守角动量守恒定律.当用特殊的偏振光与原子或分子相互作用时,要用相应的选择定则去分析.

在量子统计中,将整数自旋量子数的粒子称为玻色子,玻色子不受泡利(Pauli)不相容原理的约束.光子的自旋量子数为整数 1,是玻色子,因此允许许多光子数处于同一状态,或称处于同一模式.用玻色子的观点可以很好地解释激光的高亮度问题.

三、光的相干性

所谓光的相干性,是指在不同空间点上和不同时刻的光波波场之间的相关性.光波相干性可以用图 1.3 来演示.考察图中光屏上一



点 C 的光场.由光源 O 发出的光照射 S_1 和 S_2 两个小孔光阑,从 S_1 、 S_2 发出的光波通过不同路程 r_1 和 r_2 分别以不同的时刻 t_1 与 t_2 到达光屏的 C 点.设 S_1

图 1.3 光的相干性实验

处光场为 $E_1(t)$, S_2 的光场为 $E_2(t)$, 在 C 点的叠加光场为 $E(t)$. 则 $E(t)$ 可以写为

$$E(t) = A_1 E_1(t - t_1) + A_2 E_2(t - t_2) \quad (1.12)$$

式中 A_1, A_2 为由传播引起的光场振幅变化的几何因子. 在观察时间 T 内, C 点光强的平均值为

$$I(t) = \frac{1}{T} \int_0^T E(t) E^*(t) dt = \langle E(t) E^*(t) \rangle \quad (1.13)$$

为简单起见, 设光源 O 是单色光源, 并且 S_1, S_2 发出的光波 $E_1(t)$ 和 $E_2(t)$ 振幅 E_0 相等, 并有 $A_1 \approx A_2$, 它们的相位分别为 φ_1 与 φ_2 , 即

$$E_1(t) = E_0 \exp(i2\pi\nu t + i\varphi_1); \quad E_2(t) = E_0 \exp(i2\pi\nu t + i\varphi_2)$$

于是 C 点的光强可以写为

$$I = \langle E(t) E^*(t) \rangle = 2E_0^2 [1 + \langle \cos(\Delta\varphi_t + \Delta\varphi_s) \rangle] \quad (1.14)$$

式中 $\Delta\varphi_t = \varphi_1 - \varphi_2$ 为 $E_1(t)$ 和 $E_2(t)$ 间的相位差, $\Delta\varphi_s = 2\pi(r_2 - r_1)/\lambda$ 为两光波在空间传播引起的相位差. 如果相位差 $\Delta\varphi_t$ 在足够长的观察时间内维持不变, 则光强可以写成

$$I = 2E_0^2 [1 + \cos(\Delta\varphi_t + \Delta\varphi_s)] \quad (1.15)$$

于是 C 点形成干涉条纹, 其光强将随 $\Delta\varphi_s$ 的变化而在一极大值 I_{\max} 与极小值 I_{\min} 之间变化

$$I_{\min} = 0; \quad I_{\max} = 4E_0^2$$

在这种情况下, 称从 S_1, S_2 发出的光波 $E_1(t)$ 和 $E_2(t)$ 是完全相干光. 如果情况相反, 在观察时间内 $\Delta\varphi_t$ 将随机变化, 就会有因子 $\langle \cos(\Delta\varphi_t + \Delta\varphi_s) \rangle = 0$, $I = 2E_0^2 = \text{常数}$, 屏幕上不出现干涉条纹, $E_1(t)$ 和 $E_2(t)$ 是非相干光.

光的相干性还经常分为空间相干性和时间相干性. 时间相干性指在同一空间点上, 两个不同时刻 t_1 与 t_2 的光场之间的相干性. 时间相干性常用相干时间 τ_c 来描述, 因为处在时间间隔 $|t_1 - t_2| < \tau_c$ 内的光场肯定是相干的. 在相干时间 τ_c 内光波传播的距离称为相干长度 l_c . 空间相干性指在同一时刻, 两个不同空间点上光场之间